

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
23. Juni 2005 (23.06.2005)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2005/056630 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: **C08G 18/66**,  
C08J 9/32

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2004/013993

(22) Internationales Anmeldedatum:  
9. Dezember 2004 (09.12.2004)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
103 58 371.8 11. Dezember 2003 (11.12.2003) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme  
von US): **BASF AKTIENGESELLSCHAFT** [DE/DE];  
67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **HUNTEMANN,**  
**Peter** [DE/DE]; Hermann-Löns-Weg 9, 49448 Stemshorn  
(DE). **SCHILLING, Udo** [DE/DE]; Lohneufer 42, 49356  
Diepholz (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: **BASF AKTIENGE-**  
**SELLSCHAFT**; 67056 Ludwigshafen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für  
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,  
AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,  
CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES,  
FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,  
KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD,  
MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG,  
PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM,  
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM,  
ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für  
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,  
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,  
ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,  
TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,  
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL,  
PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI,  
CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**Veröffentlicht:**

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden  
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen  
eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-  
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-  
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der  
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: SYNTACTIC POLYURETHANE CONTAINING OIL, PREFERABLY CASTOR OIL

(54) Bezeichnung: SYNTAKTISCHES POLYURETHAN , ENTHALTEND ÖL, BEVORZUGT RICINUSÖL

(57) Abstract: The invention relates to syntactic polyurethanes, which are obtained by reacting a polyisocyanate component a) with a polyol component, wherein the polyol component b) comprises a polyether polyol mixture with a OH number from 10 to 280 (component b1) and an oil based on fatty acids having 6 to 25 carbon atoms or derivatives therefrom (component b2), in the presence of hollow microspheres c). The invention also relates to the utilization of syntactic polyurethanes for insulating off-shore pipes and the off-shore pipes thus insulated, in addition to other off-shore parts and pieces of equipment.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft syntaktische Polyurethane, erhältlich durch Umsetzung von einer Polyisocyanatkomponente a) mit einer Polyolkomponente, wobei die Polyolkomponente b) ein Polyetherpolyolgemisch mit einer mittleren OH-Zahl von 10 bis 280 (Bestandteil b1) und ein Öl auf Basis von Fettsäuren mit 6 bis 25 Kohlenstoffatomen oder Derivate davon (Bestandteil b2) umfasst, in Gegenwart von Mikrohohlkugeln c). Ferner betrifft die Erfindung die Verwendung der syntaktischen Polyurethane zur Dämmung von Off-Shore-Rohren sowie die gedämmten Off-Shore-Rohre als solches, sowie andere im Off-Shore-Bereich eingesetzte Teile und Geräte.



**WO 2005/056630 A1**

**Syntaktisches Polyurethan, enthaltend Öl, bevorzugt Ricinusöl****Beschreibung**

- 5 Die Erfindung betrifft syntaktische Polyurethane, erhältlich durch Umsetzung von einer Polyisocyanatkomponente a) mit einer Polyolkomponente, wobei die Polyolkomponente b) ein Polyetherpolyolgemisch mit einer mittleren OH-Zahl von 10 bis 280 (Bestandteil b1) und ein Öl auf Basis von Fettsäuren mit 6 bis 25 Kohlenstoffatomen oder Derivate davon (Bestandteil b2) umfasst, in Gegenwart von Mikrohohlkugeln c). Ferner
- 10 betrifft die Erfindung die Verwendung der syntaktischen Polyurethane zur Dämmung von Off-Shore-Rohren sowie die gedämmten Off-Shore-Rohre als solches, als auch andere im Off-Shore-Bereich eingesetzten Teile und Geräte.

- 15 Der Begriff syntaktische Kunststoffe umfasst im allgemeinen Kunststoffe, die Hohlfüllstoffe enthalten. Syntaktische Kunststoffe finden üblicherweise Verwendung als thermische Isolierbeschichtungen, aufgrund ihrer vorteilhaften Druckfestigkeit und Temperaturbeständigkeit bevorzugt im Off-Shore Bereich. Ebenfalls sind Anwendungen als Brandschutzmaterial und als Schallisolationsmaterial bekannt.

- 20 WO 87/1070 beschreibt ein Wärmeisulationsmaterial, bestehend aus elastomeren Kunststoff, wie beispielsweise Kautschuk oder Styrolbutadien, als Matrix und Mikrohohlglaskugeln, wobei die Mikrohohlglaskugeln in einer Menge von 40 – 80 Vol.-% eingearbeitet werden.

- 25 WO 99/3922, WO 02/72701 und EP-A-896 976 beschreiben syntaktische Polyurethane, die aus Polyurethan und Mikrohohlglaskugeln bestehen und bevorzugt als Isolierbeschichtung für Rohre im Off-Shore Bereich eingesetzt werden. Die Herstellung erfolgt durch Zugabe der Mikrohohlkugeln zu einer der Polyurethansystemkomponenten und anschließender Vermischung der Systemkomponenten. WO 99/3922 offenbart die
- 30 Verwendung von geringen Mengen Ricinusöl in der Isocyanatkomponente.

- DD 299 120 ein Polyurethansystem, enthaltend eine spezielle Polyolkomponenten mit Polyetherpolyolen mit hohen OH-Zahlen und Ricinusöl, sowie Mikroglaskugeln zur Vermuffung von Kanalisationssteinzeugrohren. Bei den verwendeten Glaskugeln handelt es sich nicht um Hohlkugeln. Das offenbarte Polyurethansystem zeigt verbessertes
- 35 Tieftemperaturverhalten.

- Um gute Dämmeigenschaften eines Schaumsystems zu erhalten, ist es vorteilhaft, möglichst viele Mikrohohlkugeln in das System einzuarbeiten. Problematisch ist, dass
- 40 dieser hohe Füllstoffgehalt in der Regel durch den Einsatz von niedermolekularen und niederviskosen Polyolsystemen verwirklicht wird, die jedoch zu einem unbefriedigenden Hydrolyseverhalten und zu einer unbefriedigenden Kälteflexibilität führen.

Aufgabe der Erfindung war es, eine Rezeptur für die Herstellung von syntaktischen Polyurethanen bereit zu stellen, die einerseits eine hohe Beladung von Mikrohohlfüllstoffen ermöglicht und somit zu einer niedrigen Gesamtdichte führt, und andererseits die zur Off-Shore-Dämmung benötigten Eigenschaften, wie gute Hydrolysebeständigkeit und gute Kälteflexibilität ermöglicht.

Die Erfindung konnte gelöst werden, indem ein syntaktisches Polyurethan durch Umsetzung von handelsüblichen Polyisocyanaten mit einer speziellen Polyolrezeptur hergestellt wurde.

Gegenstand der Erfindung ist daher ein syntaktisches Polyurethan, erhältlich durch Umsetzung von

- a) einer Polyisocyanatkomponente mit
  - 15 b) einer Polyolkomponente, wobei die Polyolkomponente b) die Bestandteile
    - b1) ein Polyetherpolyolgemisch mit einer mittleren OH-Zahl von 10 bis 280 und
    - b2) ein Öl auf Basis von Fettsäuren mit 10 bis 25 Kohlenstoffatomen oder Derivate davon
- umfasst, in Gegenwart von
- 20 c) Mikrohohlkugeln.

Unter dem Begriff Mikrohohlkugeln c) sind im Rahmen dieser Erfindung organische und mineralische Hohlkugeln zu verstehen. Als organische Hohlkugeln können beispielsweise Kunststoffhohlkugeln, z.B. aus Polyethylen, Polypropylen, Polyurethan, Polystyrol oder einen Gemisch daraus, eingesetzt werden. Die mineralischen Hohlkugeln können beispielsweise Ton, Aluminiumsilikat, Glas oder Gemische daraus enthalten.

Die Hohlkugeln können im Inneren ein Vakuum oder Teilvakuum aufweisen oder mit Luft, Inertgasen, beispielsweise Stickstoff, Helium oder Argon, oder Reaktivgasen, beispielsweise Sauerstoff, gefüllt sein.

Üblicherweise weisen die organischen/polymeren oder mineralischen Hohlkugeln einen Durchmesser von 1 bis 1000  $\mu\text{m}$ , bevorzugt von 5 bis 200  $\mu\text{m}$  auf. Üblicherweise weisen die organischen oder mineralischen Hohlkugeln eine Schüttdichte von 0,1 bis 0,4  $\text{g/cm}^3$  auf. Sie besitzen im allgemeinen eine Wärmeleitfähigkeit von 0,03 bis 0,12  $\text{W/mK}$ .

Bevorzugt werden als Mikrohohlkugeln Mikroglashohlkugeln verwendet. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform weisen die Mikroglashohlkugeln eine hydrostatische Druckfestigkeit von mindestens 20 bar auf. Beispielsweise können als Mikrohohlglaskugeln 3M – Scotchlite® Glass Bubbles verwendet werden.

Die Mikrohohlkugeln werden im allgemeinen in einer Menge von 1 bis 80 Gew.-%, bevorzugt von 2 bis weniger als 50 Gew.-%, mehr bevorzugt von 5 bis 35 Gew.-% und besonders bevorzugt von 10 bis 30 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des resultierenden syntaktischen Polyurethans, zugegeben.

Für die Komponenten a) und b) gilt folgendes:

Die verwendeten Polyisocyanate a) umfassen die üblichen aliphatischen, cycloaliphatischen und insbesondere aromatischen Di- und/oder Polyisocyanate. Bevorzugt verwendet werden Toluylendiisocyanat (TDI), Diphenylmethandiisocyanat (MDI) und insbesondere Gemische aus Diphenylmethandiisocyanat und Polyphenylenpolymethylenpolyisocyanaten (Roh-MDI). Die Isocyanate können auch modifiziert sein, beispielsweise durch Einbau von Uretidion-, Carbamat-, Isocyanurat-, Carbodiimid-, Allophanat- und insbesondere Urethangruppen.

Die in der Polyolkomponente b) verwendeten Polyetherpolyole werden nach literaturbekannten Verfahren, beispielsweise durch anionische Polymerisation mit Alkalihydroxiden oder Alkalialkoholaten als Katalysatoren oder mit Hilfe von Doppelmetallcyanidkatalysatoren und unter Zusatz mindestens eines Startermoleküls, reaktive Wasserstoffatome gebunden enthält, aus einem oder mehreren Alkylenoxiden mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylenrest hergestellt. Geeignete Alkylenoxide sind beispielsweise Tetrahydrofuran, Ethylenoxid und 1,2-Propylenoxid. Die Alkylenoxide können einzeln, alternierend nacheinander oder als Mischungen verwendet werden.

Bevorzugt werden Mischungen aus 1,2-Propylenoxid und Ethylenoxid, wobei insbesondere das Ethylenoxid in Mengen von 10 bis 50 % als Ethylenoxid-Endblock eingesetzt wird ("EO-cap"), so dass die entstehenden Polyole zu über 70 % primäre OH-Endgruppen aufweisen. In einer weiteren besonders bevorzugten Ausführungsform wird als Alkylenoxid nur 1,2-Propylenoxid verwendet.

Als Startermolekül kommen bevorzugt Alkohole, Amine oder Alkanolamine in Betracht, wobei die Funktionalität der Startermoleküle im allgemeinen zwei bis sechs, bevorzugt 2 bis 3, insbesondere 3 beträgt.

Als difunktionelle Startermoleküle kann beispielsweise Ethandiol, Propandiol-1,2 und -1,3, Diethylenglykol, Dipropylenglykol, Butandiol-1,4 oder Hexandiol-1,6 oder Gemische davon verwendet werden. Bevorzugt wird Diethylenglykol oder Dipropylenglykol verwendet. Als trifunktionelle Startermoleküle zu Herstellung des Bestandteils b2) werden bevorzugt Glycerin, Trimethylolpropan oder Gemische davon verwendet. Als 4-funktionelles Startermolekül ist Pentaerythrit möglich.

In einer bevorzugten Ausführungsform wird ein di- oder trifunktionelles Startermolekül zur Herstellung der Komponente b1) verwendet, besonders bevorzugt wird ein trifunktionelles Startermolekül eingesetzt. Insbesondere wird Glycerin als Startermolekül verwendet.

5

Im allgemeinen wird die Alkoxylierung des Bestandteils b1) derart ausgeführt, dass der Bestandteil b1) eine OH-Zahl (OH-Zahl = Funktionalität des Startermoleküls x 56100 / Molekulargewicht) von 10 bis 280, bevorzugt von 15 bis 150, besonders bevorzugt von 20 bis 90, insbesondere von 25 bis 60 aufweist.

10

Es ist besonders bevorzugt, dass die oben genannten OH-Zahlen unter Verwendung eines trifunktionellen Startermoleküls erreicht werden.

In der Polyolkomponenten wird als Bestandteil b2) ein Öl auf Basis von Fettsäuren mit 6 bis 25 Kohlenstoffatomen, bevorzugt 10 bis 24 Kohlenstoffatomen, besonders bevorzugt 12 bis 22 Kohlenstoffatomen oder Derivate davon verwendet. Als b2) können die aus dem Stand der Technik bekannten Öle auf Basis von Fettsäuren mit 6 bis 25 Kohlenstoffatomen verwendet werden, sofern sie verträglich mit der Polyurethan-Systemkomponenten sind.

20

Bevorzugt handelt es sich bei dem Öl um Triglyceride von Fettsäuren mit 6 bis 25 Kohlenstoffatomen oder Derivate davon. Besonders bevorzugt enthält das Öl neben den Triglyceriden von Fettsäuren mit 6 bis 25 Kohlenstoffatomen noch freies Glycerin. Im allgemeinen beträgt der freie Glyceringehalt 0,1 bis 20 Gew.-%, bevorzugt 5 bis 15 Gew.-%, insbesondere 7 bis 12 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Öls.

25

Beispiele für geeignete Säuren, die sind Capronsäure, Caprylsäure, Caprinsäure, Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, Archidinsäure, Behensäure, Lignocerinsäure, Lauroleinsäure, Myristoleinsäure, Palmitoeinsäure, Ölsäure, Gadoleinsäure, Erucasäure, Ricinolsäure, Linolsäure und Linolensäure. Die Säuren können einzeln oder im Gemisch verwendet werden. Bevorzugt werden Palmitinsäure, Stearinsäure, Ölsäure, Ricinolsäure, Linolsäure und Linolensäure verwendet. Besonders bevorzugt wird Ricinolsäure verwendet.

30

Bei den einzusetzenden Ölen kann es sich um synthetische oder natürliche Öle handeln. Besonders bevorzugt wird als Bestandteil b2) Ricinusöl verwendet.

35

Die Öle b2) können als solche oder in Form von Derivaten eingesetzt werden. Unter Derivate werden hierbei die aus dem Stand der Technik bekannten Stoffe verstanden, die durch Modifizierung der Öle erhältlich sind. Beispiele für Modifizierungen sind Umwandlungen an den Doppelbindungen, z.B. durch Hitzepolymerisation, Isomerisierung

40

rung, Dehydratation bzw. Addition oder Substitution an den Doppelbindungen, oder Umwandlung des Glycerid-Systems, z.B. durch Umesterung.

Als bevorzugt verwendetes Derivat wird Ricinenöl, welches durch Dehydratation von Ricinusöl erhältlich ist, zum Einsatz als Bestandteil b2) verwendet.

Die Polyolkomponente b) kann in einer bevorzugten Ausführungsform ferner als Bestandteil ein Kettenverlängerungsmittel b3) enthalten. Unter Kettenverlängerungsmittel versteht man im allgemeinen verzweigte oder unverzweigte Alkohole oder Amine, bevorzugt 2-wertige Alkohole, mit einem Molekulargewicht von weniger als 400 g/mol, bevorzugt weniger als 300 g/mol, insbesondere von 60 bis 250 g/mol. Beispiele hierfür sind Ethylenglykol, 1,4-Butandiol, 1,3-Propandiol, Diethylenglykol oder Dipropylenglykol. Bevorzugt verwendet wird Butandiol-1,4. Besonders bevorzugt verwendet wird Dipropylenglykol.

In einer bevorzugten Ausführungsform werden die einzelnen Bestandteile der Polyolkomponente b) so gewählt, dass die Polyolkomponente b) eine Viskosität bei 25°C von 200 mPas bis 1500 mPas, bevorzugt von 300 bis 1300 mPas, besonders bevorzugt von 400 bis 1100 mPas, gemessen nach DIN 53019, aufweist.

Im allgemeinen werden die einzelnen Bestandteile der Polyolkomponente b) in folgenden Mengen, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponente b), eingesetzt: b1) in einer Menge von 5 bis 60 Gew.-%, bevorzugt von 7 bis 30 Gew.-%, besonders bevorzugt von 8 bis 25 Gew.-%, insbesondere von 10 bis 20 Gew.-%, b2) in einer Menge von 10 bis 90 Gew.-%, bevorzugt von 20 bis 85 Gew.-%, mehr bevorzugt von 40 bis 83, besonders bevorzugt von 50 bis 80 und insbesondere von 55 bis 75 Gew.-%.

Sofern Kettenverlängerungsmittel b3) verwendet werden, so erfolgt dies in einer Menge von 3 bis 25 Gew.-%, bevorzugt von 5 bis 15 Gew.-%, besonders bevorzugt von 7 bis 12 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponente b).

Gegebenenfalls können der Polyolkomponente noch Zusatzstoffe zugesetzt werden. Hier seien beispielsweise genannt Katalysatoren (Verbindungen, welche die Reaktion der Isocyanatkomponente mit der Polyolkomponente beschleunigen), oberflächenaktive Substanzen, Farbstoffe, Pigmente, Hydrolyseschutzstabilisatoren und/oder Oxidationsschutzmittel sowie UV-Schutzmittel.

Ferner ist es möglich, der Polyolkomponente b) die aus dem Stand der Technik bekannten Treibmittel zuzusetzen. Es ist jedoch bevorzugt, dass die Isocyanatkomponente und die Polyolkomponente kein physikalisches und kein chemisches Treibmittel enthält. Ferner ist bevorzugt, dass diesen Komponenten kein Wasser zugesetzt wird. So-

mit enthalten die Komponenten a) und b) besonders bevorzugt kein Treibmittel, abgesehen von Restwasser, welches in technisch hergestellten Polyolen enthalten ist.

5 Es ist ferner bevorzugt, dass der Restwassergehalt durch Zusatz von Wasserfängern reduziert wird. Als Wasserfänger sind beispielsweise Zeolithe geeignet. Die Wasserfänger werden beispielsweise in einer Menge von 0,1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Polyolkomponente b), eingesetzt.

10 Neben den erfindungsgemäßen syntaktischen Polyurethanen ist ferner Gegenstand der Erfindung ein Verfahren zur Herstellung von syntaktischen Polyurethanen durch Umsetzung von

- a) einer Polyisocyanatkomponente mit
- b) einer Polyolkomponente, wobei die Polyolkomponente b) die Bestandteile
  - b1) ein Polyetherpolyolgemisch mit einer mittleren OH-Zahl von 10 bis 280 und
  - 15 b2) ein Öl auf Basis von Fettsäuren mit 6 bis 25 Kohlenstoffatomen oder Derivate davon umfasst, in Gegenwart von
- c) Mikrohohlkugeln.

20 Für die verwendeten Komponenten a) bis c) wird hier auf vorstehende Ausführungen verwiesen. Ebenso gilt dies für die vorstehend beschriebenen Zusatzstoffe.

Zur Herstellung der Polyurethane werden die Polyisocyanate a) Polyolkomponente b) in solchen Mengen zur Umsetzung gebracht, dass das Äquivalenzverhältnis von NCO-Gruppen der Polyisocyanate a) zur Summe der reaktiven Wasserstoffatome der Komponente b) 1 : 0,5 bis 1 : 3,50 (entsprechend einem Isocyanatindex von 50 bis 350),  
25 vorzugsweise 1 : 0,85 bis 1 : 1,30 und besonders bevorzugt von 1 : 0,9 bis 1 : 1,15 beträgt.

30 Die Ausgangskomponenten werden üblicherweise bei einer Temperatur von 0°C bis 100°C, bevorzugt 15 bis 60°C gemischt und zur Reaktion gebracht. Die Vermischung kann mit den üblichen PUR-Verarbeitungsmaschinen erfolgen. In einer bevorzugten Ausführungsform erfolgt die Vermischung durch Niederdruckmaschinen oder Hochdruckmaschinen.

35 Die Einarbeitung der Mikrohohlkugeln c) in die PUR-Komponenten erfolgt nach aus dem Stand der Technik bekannten Methoden. Es ist möglich, die Mikrohohlkugeln vor der Umsetzung mindestens einer der Komponenten a) oder b) zuzugeben und/oder die Mikrohohlkugeln unmittelbar nach Umsetzung der Komponenten a) und b) dem noch reagierenden Umsetzungsgemisch zuzugeben. Beispiele für geeignete Vermischungsverfahren sind in WO 94/20286, WO 02/102887 und WO 02/072701 beschrieben. Be-  
40 vorzugt wird nach der Mischtopfmethode gemäß WO 02/102887 verfahren.

Weiterhin ist Gegenstand der Erfindung die Verwendung der erfindungsgemäßen syntaktischen Polyurethane zur Dämmung von Off-Shore-Rohren oder zur Herstellung von Muffen für Off-Shore-Rohre, sowie zur Herstellung oder Beschichtung anderer Teile und Geräte im Bereich Off-Shore. Beispiele für andere Teile und Geräte im Bereich Off-Shore sind Generatoren, Pumpen und Bojen.

Unter Off-Shore Rohr wird im Rahmen dieser Erfindung ein Rohr verstanden, welches zur Förderung von Öl und Gas dient. Das Öl/ Gas strömt im allgemeinen hierin vom Meeresboden auf Plattformen, in Schiffe/ Tanker oder auch direkt an Land.

Unter Muffen sind die Verbindungen zwischen zwei Rohren oder Rohrteilen zu verstehen.

Gegenstand der Erfindung ist somit ein Off-Shore-Rohr, aufgebaut aus

- (i) einem inneren Rohr, daran haftend angebracht
- (ii) eine Schicht aus erfindungsgemäßen syntaktischen Polyurethanen.

In einer bevorzugten Ausführungsform weist die Schicht aus erfindungsgemäßen syntaktischen Polyurethan eine Dicke von 5 bis 200 mm, bevorzugt von 10 bis 170 mm, besonders bevorzugt von 15 bis 150 mm auf.

Es ist weiterhin möglich, dass auf der Schicht aus erfindungsgemäßen Polyurethan eine weitere Schicht, z.B. eine Deckschicht aus einem Thermoplasten, angebracht ist. Bevorzugt ist jedoch, dass bei den erfindungsgemäßen Off-Shore-Rohre auf der Schicht (ii) aus syntaktischem Polyurethan keine weitere Schicht mehr angebracht ist.

Schließlich ist Gegenstand der Erfindung ein Verfahren (auch als Rotationsgießverfahren bezeichnet) zur Herstellung von erfindungsgemäßen Off-Shore-Rohren, umfassend die Schritte

- 1) Bereitstellen eines inneren Rohres, das mit syntaktischen Polyurethan beschichtet werden soll,
- 2) Rotieren des zu beschichteten Rohres in axialer Richtung,
- 3) Aufbringen eines nicht ausreagierten Reaktionsgemisches zur Herstellung der Schicht aus syntaktischen Polyurethan, enthaltend die Komponenten a), b) und c), auf das rotierende Rohr.

Im allgemeinen erfolgt in Schritt 3) das Aufbringen des Reaktionsgemisches durch Aufgießen auf das sich drehende Rohr. Bei dem Reaktionsgemisch handelt es sich um ein Polyurethangemisch, das durch Vermischen der Komponenten a), b) und c) mittels herkömmlicher Mischvorrichtungen, z.B. Niederdruckmischkopf, erhalten wurde. Der Vorschub des Mischkopfs wird im allgemeinen so eingestellt, dass bei konstantem Ausstoß die gewünschte Dicke der syntaktischen Polyurethanschicht erreicht wird.



## Patentansprüche

1. Syntaktisches Polyurethan,  
erhältlich durch Umsetzung von
  - a) einer Polyisocyanatkomponente mit
  - b) einer Polyolkomponente, wobei die Polyolkomponente b) die Bestandteile
    - b1) ein Polyetherpolyolgemisch mit einer mittleren OH-Zahl von 10 bis 280 und
    - b2) ein Öl auf Basis von Fettsäuren mit 6 bis 25 Kohlenstoffatomen oder Derivate davon
  - c) Mikrohohlkugeln.
2. Syntaktisches Polyurethan nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Polyolkomponenten b) zusätzlich den Bestandteil b3) Kettenverlängerungsmittel umfasst.
3. Syntaktisches Polyurethan nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei der Komponente b2) um Ricinusöl handelt.
4. Syntaktisches Polyurethan nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die einzelnen Bestandteile der Polyolkomponente b) so gewählt werden, dass die Polyolkomponente b) eine Viskosität bei 25 °C von 200 mPas bis 1500 mPas, gemessen nach DIN 53019, aufweist.
5. Syntaktisches Polyurethan nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponenten
  - b1) in einer Menge von 5 bis 60 Gew.-% und
  - b2) in einer Menge von 20 bis 85 Gew.-%bezogen auf das Gesamtgewicht der Polyolkomponente b), vorhanden sind.
6. Verfahren zur Herstellung von syntaktischen Polyurethanen durch Umsetzung von
  - a) einer Polyisocyanatkomponente mit
  - b) einer Polyolkomponente, wobei die Polyolkomponente b) die Bestandteile
    - und
    - b1) ein Polyetherpolyolgemisch mit einer mittleren OH-Zahl von 10 bis 280
    - b2) ein Öl auf Basis von Fettsäuren mit 6 bis 25 Kohlenstoffatomen oder Derivate davon umfasst, in Gegenwart von
  - c) Mikrohohlkugeln.

7. Verwendung von syntaktischen Polyurethanen nach einem der Ansprüche 1 bis 5 zur Dämmung von Off-Shore-Rohren oder zur Herstellung von Muffen für Off-Shore-Rohre.
- 5 8. Off-Shore-Rohr, aufgebaut aus  
(i) einem innerem Rohr, daran haftend angebracht  
(ii) eine Schicht aus syntaktischen Polyurethanen gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5.
- 10 9. Off-Shore-Rohr nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Schicht (ii) aus syntaktischen Polyurethan eine Dicke von 5 bis 200 mm aufweist.
10. Verfahren zur Herstellung von Off-Shore-Rohren nach Anspruch 8 oder 9, umfassend die Schritte
- 15 1) Bereitstellen eines inneren Rohres, das mit syntaktischen Polyurethan beschichtet werden soll,  
2) Rotieren des zu beschichteten Rohres  
3) Aufbringen eines nicht ausreagierten Reaktionsgemisches zur Herstellung der Schicht aus syntaktischen Polyurethan, enthaltend die Komponenten  
20 a), b) und c), auf das rotierende Rohr.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP2004/013993

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
IPC 7 C08G18/66 C08J9/32

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 7 C08G C08J C08L B29C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages   | Relevant to claim No. |
|------------|--|-----------------------|
| X          | WO 99/03922 A (BAYER AKTIENGESELLSCHAFT;<br>GRIMM, WOLFGANG; POST, UDO; VON SEGGERN,<br>ELK) 28 January 1999 (1999-01-28)<br>cited in the application<br>claim 6; example 1<br>----- | 1-4,6-10              |
| X          | DE 197 28 792 A1 (BAYER AG, 51373<br>LEVERKUSEN, DE)<br>7 January 1999 (1999-01-07)<br>example 7<br>-----  | 1-4,6                 |
| X          | WO 94/00504 A (MINNESOTA MINING AND<br>MANUFACTURING COMPANY)<br>6 January 1994 (1994-01-06)<br>example 9<br>-----   | 1-6                   |
| X          | US 5 621 043 A (CROFT ET AL)<br>15 April 1997 (1997-04-15)<br>examples 10-13<br>-----  | 1-6                   |

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*Z\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

7 March 2005

Date of mailing of the international search report

12/04/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Lanz, S

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter al Application No  
PCT/EP2004/013993

| Patent document<br>cited in search report |    | Publication<br>date | Patent family<br>member(s) | Publication<br>date |
|---|----|---------------------|----------------------------|---------------------|
| WO 9903922                                | A  | 28-01-1999          | DE 19730466 A1             | 21-01-1999          |
|   |    |                     | AU 8541798 A               | 10-02-1999          |
|   |    |                     | CA 2296096 A1              | 28-01-1999          |
|   |    |                     | WO 9903922 A1              | 28-01-1999          |
|   |    |                     | EP 0996672 A1              | 03-05-2000          |
|   |    |                     | NO 20000200 A              | 14-01-2000          |
|   |    |                     | US 6387447 B1              | 14-05-2002          |
| <hr/>                                     |    |                     |                            |                     |
| DE 19728792                               | A1 | 07-01-1999          | NONE                       |                     |
| <hr/>                                     |    |                     |                            |                     |
| WO 9400504                                | A  | 06-01-1994          | CA 2137453 A1              | 06-01-1994          |
|   |    |                     | DE 69315073 D1             | 11-12-1997          |
|   |    |                     | DE 69315073 T2             | 10-06-1998          |
|   |    |                     | EP 0648237 A1              | 19-04-1995          |
|   |    |                     | ES 2110100 T3              | 01-02-1998          |
|   |    |                     | JP 9506641 T               | 30-06-1997          |
|   |    |                     | MX 9303637 A1              | 01-12-1993          |
|   |    |                     | SG 45373 A1                | 16-01-1998          |
|   |    |                     | WO 9400504 A1              | 06-01-1994          |
|   |    |                     | US 5688860 A               | 18-11-1997          |
| <hr/>                                     |    |                     |                            |                     |
| US 5621043                                | A  | 15-04-1997          | WO 9600754 A1              | 11-01-1996          |
| <hr/>                                     |    |                     |                            |                     |

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP2004/013993

**A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES**  
IPK 7 C08G18/66 C08J9/32

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

**B. RECHERCHIERTE GEBIETE**

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
IPK 7 C08G C08J C08L B29C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

**C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN**

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile   | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|--|--------------------|
| X          | WO 99/03922 A (BAYER AKTIENGESellschaft;<br>GRIMM, WOLFGANG; POST, UDO; VON SEGGERN,<br>ELK) 28. Januar 1999 (1999-01-28)<br>in der Anmeldung erwähnt<br>Anspruch 6; Beispiel 1<br>----- | 1-4, 6-10          |
| X          | DE 197 28 792 A1 (BAYER AG, 51373<br>LEVERKUSEN, DE)<br>7. Januar 1999 (1999-01-07)<br>Beispiel 7<br>-----   | 1-4, 6             |
| X          | WO 94/00504 A (MINNESOTA MINING AND<br>MANUFACTURING COMPANY)<br>6. Januar 1994 (1994-01-06)<br>Beispiel 9<br>-----  | 1-6                |
| X          | US 5 621 043 A (CROFT ET AL)<br>15. April 1997 (1997-04-15)<br>Beispiele 10-13<br>-----  | 1-6                |

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*Z\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

7. März 2005

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

12/04/2005

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Lanz, S

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Interf

les Aktenzeichen

PCT/EP2004/013993

| Im Recherchenbericht<br>angeführtes Patentdokument | Datum der<br>Veröffentlichung | Mitglied(er) der<br>Patentfamilie | Datum der<br>Veröffentlichung |
|--|-------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|
| WO 9903922   | A                             | 28-01-1999                        | DE 19730466 A1 21-01-1999     |
|  |                               |                                   | AU 8541798 A 10-02-1999       |
|  |                               |                                   | CA 2296096 A1 28-01-1999      |
|  |                               |                                   | WO 9903922 A1 28-01-1999      |
|  |                               |                                   | EP 0996672 A1 03-05-2000      |
|  |                               |                                   | NO 20000200 A 14-01-2000      |
|  |                               |                                   | US 6387447 B1 14-05-2002      |
| DE 19728792  | A1                            | 07-01-1999                        | KEINE                         |
| WO 9400504   | A                             | 06-01-1994                        | CA 2137453 A1 06-01-1994      |
|  |                               |                                   | DE 69315073 D1 11-12-1997     |
|  |                               |                                   | DE 69315073 T2 10-06-1998     |
|  |                               |                                   | EP 0648237 A1 19-04-1995      |
|  |                               |                                   | ES 2110100 T3 01-02-1998      |
|  |                               |                                   | JP 9506641 T 30-06-1997       |
|  |                               |                                   | MX 9303637 A1 01-12-1993      |
|  |                               |                                   | SG 45373 A1 16-01-1998        |
|  |                               |                                   | WO 9400504 A1 06-01-1994      |
|  |                               |                                   | US 5688860 A 18-11-1997       |
| US 5621043   | A                             | 15-04-1997                        | WO 9600754 A1 11-01-1996      |